PDMS親水化剤の開発

研究開発本部　コーポレート開発部　みつけるユニット
小川 雄史
Ogawa Yuji

1 はじめに

ポリジメチルシロキサン(所謂シリコーン、以下PDMS)は電子材料用途から日用品・医療用まで広く使用されており、最近では高い成型性・柔軟性・透明性・酸素透過性を有することからマイクロ流路用途にも多く使用されている。マイクロ流路とは、マイクロメートルスケールの流路を彫り込んだ構造体であり、その流路を用いて微小量のスケールで混合・反応・分離・分析することが可能であり(図1)、医療用途では、PCR検査を少量・短時間で行うために前処理～検査までを流路内で行う取り組みがなされている。また流路内で細胞組織を形成し薬剤の応答を調べるOrgan－on－chipの実用化を目指した研究もなされている。しかしながら、PDMSには、その疎水的な構造のために水と馴染みにくく、流路内に水が入りにくい、水が乱流を起こす、気泡を巻き込む、細胞が接着しにくいなどの課題があった。

このような課題を解決すべく、PDMSを親水化するための検討が進められており、PDMS成型体表面に親水性コーティング剤をコートする方法が提案されているが、作業が煩雑であり、全体のコーティングができたか不明瞭、酸素透過性が下がるなどの課題がある。また、プラズマをPDMS表面に照射し親水化する方法もあるが、効果が一時的であり、親水性を長時間維持することができないといった課題がある。

そこでコーティングではなく、硬化前のPDMSに親水化剤を添加し、成型することで、硬化後のPDMSを親水化できれば、PDMSの特長を維持したまま疎水性の課題を解決できると考え、開発に取り組んだ。

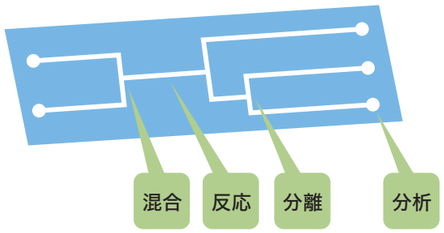

図1 マイクロ流路の構造

2 設計

親水化剤に求められる特性としては、①PDMSへの溶解性、②親水性が挙げられる。マイクロ流路で用いられるPDMSには、高い透明性を有し、成型性に優れ、不純物の少ない付加硬化型のものが用いられている。付加硬化型のPDMSには、硬化促進のために白金触媒が用いられており、窒素・硫黄・リンなどを含む化合物が混和されると被毒を受け、硬化能を失うことが知られている。そのため、親水化剤にはこれら元素を使用せずに親水性を付与する必要がある。そこで親水化剤の親水部には窒素・硫黄・リンを含まないノニオン性のものを用い、また、PDMSに相溶しつつ、化合物として水には溶解しないよう疎水性の構造を付与することとし、親水化剤「MMS－002(開発品)」を完成させた(図2、表1)。

図2 親水化剤の設計

品名	MMS－002(開発品)
外観	淡黄色透明
有効成分	100%
粘度*(mPa・s／25℃)	30

＊粘度　JIS K7117－1準拠
MMS－002は透明液状であり、ハンドリングが容易

表1 MMS－002の物性

3 親水化剤による親水性付与

付加硬化型のPDMSにはマイクロ流路の研究開発で多く使用されているSilpot184(ダウ・東レ株式会社製)を用い、硬化前のSilpot184へ親水化剤を添加し、硬化前の液の物性、硬化物の物性を評価した(表2)。

Entry	粘度(mPa・s／25℃)		T.I.	硬化物の物性*		
	10rpm	1rpm	(1rpm/10rpm)	硬度A	全光線透過率(1mm, %)	HAZE(1mm)
Silpot184のみ	2,820	2,810	1.0	45	92.2	0.20
MMS－002 2.0%	3,250	3,480	1.1	45	92.6	0.18
MMS－002 2.5%	3,740	4,290	1.2	44	92.3	0.17
MMS－002 3.0%	2,910	4,060	1.4	44	93.0	0.22
MMS－002 4.0%	1,950	3,300	1.7	43	90.7	0.43
MMS－002 6.0%	1,780	4,040	2.3	42	87.6	2.1

＊硬度　JIS K 6253
全光線透過率 JIS K 7361－1
HAZE　JIS K 7136

表2 Silpot184へMMS－002を添加した時の液・硬化物物性

MMS－002の添加量が少ない時には、粘度への影響はほとんど見られなかったが、添加量が多くなるにつれて、PDMSはチクソ性を示すようになった。Silpot184の流動性を活用して成型する際には、MMS－002の添加量は3%程度以内に留めることが好ましいと考えられる。トランスファー成形や射出成形などの加圧により成型する方法であれば、高添加量でも加圧により流動するため、問題なく成型できるものと考えられる。

硬化性については、MMS－002を添加しても未添加時と同様の硬化条件で硬化を完了することができ、影響を与えないことが確認された。硬化物の物性については、添加量が3%以下であればほとんど影響が見られなかった。添加量が多くなると、硬度では大きな影響が見られなかったが、高い透明性を維持してはいるものの、全光線透過率・HAZEは低下傾向であった（表 2）。

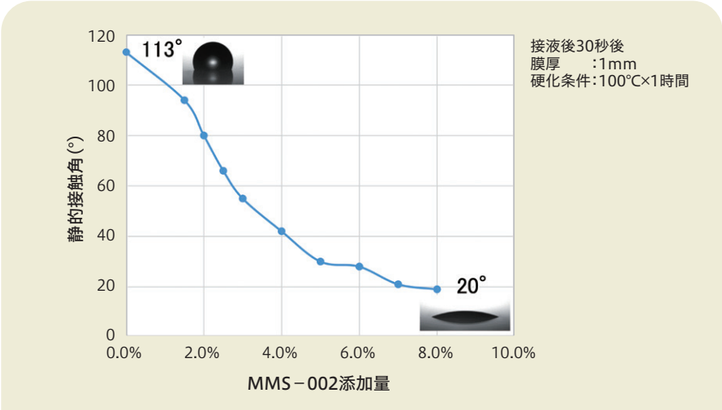

図 3　MMS－002添加時の水接触角

親水化剤添加時の水接触角を 図 3 に示す。添加量に応じて水接触角は低下し、8%添加すると20°まで低下し、高い親水性を付与することができた。細胞が接着しやすい表面の水接触角は60 ～ 70°といわれており、添加量を調整することで細胞培養に適した表面になることが期待される。また、微細流路を形成した際に毛細管現象による水の浸透も期待できる結果であった。

一方で、親水性は水の接液直後から発現するわけではなく、接液直後の接触角はPDMS本来のものと大差がなく、水の接液から徐々に接触角が低下し、1 ～数分程度で安定になった（図 4）。添加量が多い時ほど、接液直後の接触角の低下は顕著であった。水接触角を測定した膜を乾燥させ再度水接触角を測定すると、接液直後は高い接触角を示し、徐々に接触角が低下する同様の挙動を示した。本操作を3回、4回と繰り返しても同様の挙動が再現された。

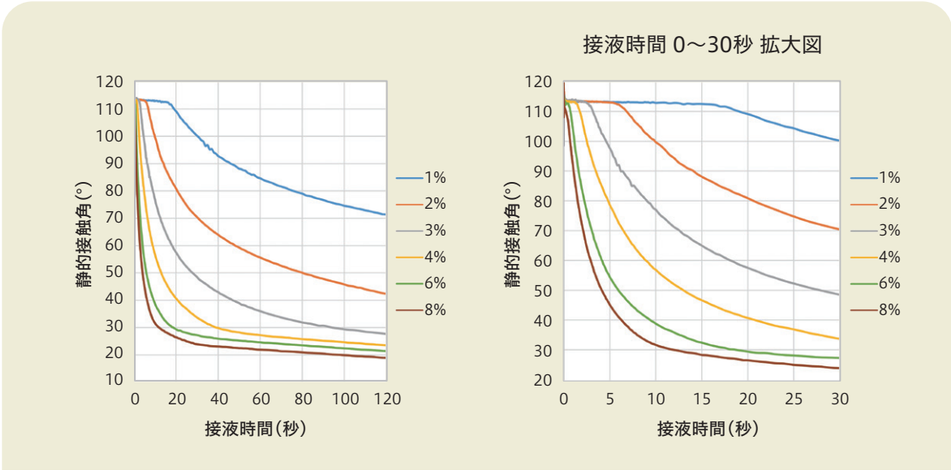

図 4　接液後の経過時間と水接触角

これらの現象から親水性発現のメカニズムを考察した（図 5）。空気中などの疎水的な環境では、親水化剤はPDMSの網目の中に溶解しており、表面にはPDMSが露出しているため高い水接触角を示す。水が接触すると、水と馴染みの良い親水化剤が徐々に水近傍に集まり、親水部を水に向けて配列することで親水性が高まるものと考えられる。また、水が除去されると親水化剤は再度PDMSの網目の中に溶け込み、表面は疎水性に戻る。PDMS周囲の環境に応答して親水化剤が移動し、親水性・疎水性を発現しているものと思われる。親水化剤の分子鎖を長くした際、親水化に要する時間が著しく長くなったことからも、本メカニズムが妥当であると考えられる。

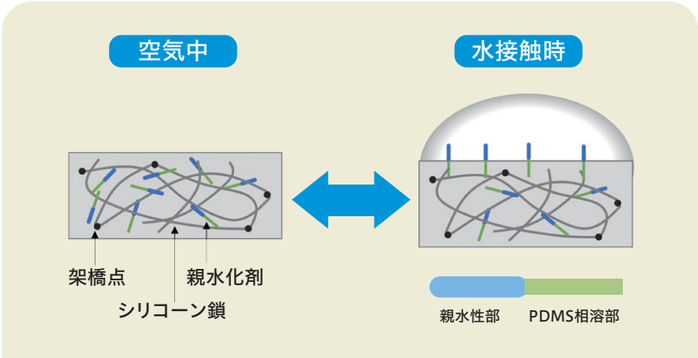

図 5　親水化剤による親水化のメカニズム

4 耐溶剤性・安定性

MMS－002を添加して作製した硬化物を各種溶剤に所定時間浸漬した後の水接触角を示す（図6）。エタノール（ＥｔＯＨ）とイソプロパノール（IPA）に浸漬したものは短時間でも接触角の増加が見られ、親水化剤の溶け出しがあることが示唆される。ジメチルスルホキシド（DMSO）では接触角の変化はなく、耐溶剤性を有していた。そのため、エタノールやIPAを使用する際は接触を短時間にとどめる必要がある。

また、親水化剤を添加したPDMS硬化物を空気中に2ヵ月放置したものは、作製直後と水接触角の変化は見られず、空気中で変化はなかった。

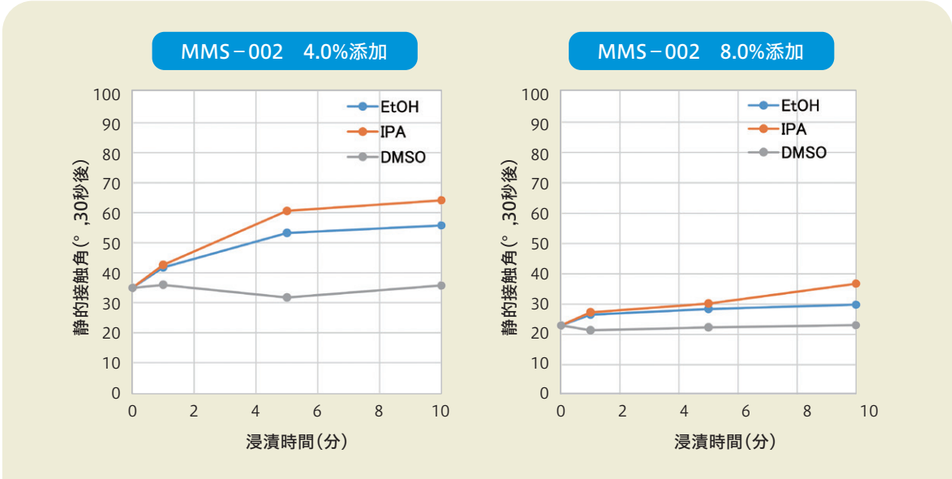

図6 溶剤耐性

5 今後の展開

親水化剤によりPDMS表面を親水的にできることが分かり、現在顧客において親水化による水送液時の効果を確認中である。一方で、いまだ水接触角を調整したPDMSの細胞接着性を評価できていない。今後、細胞接着性を調べ、良好であればOrgan－on－chip用途への展開を考える。マイクロ流路以外にも医療やライフサイエンス分野ではPDMSは使われており、親水性が求められる用途がある可能性があり、今後は親水性が求められる用途にMMS－002が使用可能か否か検証していきたいと考えている。